

Name

Matrikelnummer

Theorieteil

30 Punkte

Hilfsmittel

Kern	Kernspin Quantenzahl I	Gyromagnetisches Verhältnis γ [MHz/T]	Natürliche Häufigkeit
^1H	1/2	42.6	99.98%
^2D	1	6.5	0.02%
^{11}B	3/2	13.7	80%
^{13}C	1/2	10.7	1%
^{14}N	1	3.1	99.6%
^{15}N	1/2	-4.3	0.4%
^{19}F	1/2	40.1	100%
^{23}Na	3/2	11.3	100%
^{29}Si	1/2	-8.5	5%
^{31}P	1/2	17.2	100%

Naturkonstanten

Planck-Konstante/Wirkungsquantum	h	$6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	c_0	$2.998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$
Boltzmann-Konstante	k_B	$1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

Aufgabe 1: NMR Aktive Kernspins

9 Punkte

1. Die Larmor-Frequenz eines Kernspins ist 86 MHz bei 20 T. Was wird hier gemessen?
 Volle Punktzahl gibt es nur mit Rechnung und Erklärung.

$$\nu_{\text{Larmor}} = \gamma B_0 \quad \Rightarrow \quad \gamma = \frac{\nu_{\text{Larmor}}}{B_0} = \frac{86 \text{ MHz}}{20 \text{ T}} = 4.3 \text{ MHz/T}$$

in MHz/T bekannt aus Tabelle Deckblatt

^{15}N wird gemessen.

2. Benennen Sie, ob die Kernspinquantenzahl folgender drei Isotope jeweils halbzahlig, ganzzahlig oder Null ist. Bitte mit Erklärung.

^6_3Li	$3n^\circ$ ungerade	}	I ist ganzzahlig
	$3p^\circ$ ungerade		
$^{32}_{16}\text{S}$	$16n^\circ$ gerade	}	I ist 0 \rightarrow kein NMR
	$16p^\circ$ gerade		
$^{57}_{26}\text{Fe}$	$31n^\circ$ ungerade	}	I ist halbzahlig
	$26p^\circ$ gerade		

3. Wie viele Linien erwarten Sie im ^1H Spektrum von dreifach deuterierten Methanmolekülen?
 Zeichnen Sie das Kopplungsmuster auf und benennen Sie die Intensitätsverteilung.

3 Punkte

CHD_3 , die drei ^2D sind chemisch und magnetisch äquivalent.

Die Kernspinquantenzahl von ^2D ist $I = 1$.

Multiplizität $2 \cdot n \cdot I + 1 = 2 \cdot 3 \cdot 1 + 1 = 7 \Rightarrow \text{Septett}$

Intensitätsverteilung

			1			
		1	1	1		$\leftarrow 1 \times ^2\text{D}$
	1	2	3	2		$1 + 2 \times ^2\text{D}$
1	3	6	7	6	3	$1 + 3 \times ^2\text{D}$

$1 : 3 : 6 : 7 : 6 : 3 : 1$

Aufgabe 2: Sensitivität der NMR-Messung

11 Punkte

1. Nennen Sie drei Parameter, welche die Sensitivität der NMR-Messung beeinflussen. Bitte jeweils Namen, Symbol und Einheit der physikalischen Variablen angeben für volle Punktzahl.

$$SNR \propto n \cdot \gamma_{exc}^{\frac{3}{2}} \cdot \gamma_{det}^{\frac{3}{2}} B_0^{\frac{1}{2}} \cdot NS^{\frac{1}{2}} \cdot T^{-1} T_2 \quad 3 \text{ Punkte}$$

n : Anzahl (Stoffmenge) aktiver Kernspins - keine Einheit

γ : gyromagnetisches Verhältnis angeregter bzw. detektierter Kern (MHz/T)

B_0 : statische Magnetfeldstärke (T)

NS : Anzahl der Wiederholungen - keine Einheit

T : Temperatur (K)

T_2 : T_2 -Relaxationszeit (s)

2. Für einen Spin mit $I=1/2$ kann man das Besetzungsverhältnis (die relativen Populationen) der α - und β -Spinzustände quantitativ vorhersagen. Benennen Sie das Physikalische Gesetz, notieren Sie die zugehörige Formel und definieren Sie die Variablen.

Boltzmann - Statistik / Verteilung

3 Punkte

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T}\right)$$

γ gyromagnetisches Verhältnis

B_0 statische Magnetfeldstärke

T Temperatur

\hbar Plancksches Wirkungsquantum ($h/2\pi$)

k_B Boltzmann-Konstante

N_β Population β -Zustand

N_α Population α -Zustand

3. Wie stark müsste das Magnetfeld sein, damit das Besetzungsverhältnis der α - und β -Spinzustände für ^1H Kernspins bei 25°C 2:1 beträgt? Bitte den Rechenweg angeben. In welcher Größenordnung liegt das Magnetfeld kommerziell erhältlicher NMR-Magnete?

$$\frac{1}{2} = \exp\left(-\frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T}\right) \Leftrightarrow \ln 2 = \frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T} \Leftrightarrow B_0 = \frac{\ln 2 \cdot k_B T}{\gamma \hbar} \quad 4 \text{ Punkte}$$

Bekannt ist das gyromagnetische Verhältnis in Frequenzen (42.6 MHz/T), daher wird h statt \hbar verwendet (vgl. $E = h\nu$).

$$B_0 = \frac{\ln 2 \cdot 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 298 \text{ K}}{42.6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \cdot 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}} \approx 1 \cdot 10^5 \text{ T}$$

Kommerzielle NMR-Magnete sind bis ca. 30T erhältlich.

4. Wie viele FIDs muss man addieren, damit sich das Signal zu Rauschen im Spektrum um den Faktor 20 verbessert?

1 Punkt

$$SNR \propto \sqrt{NS} \Rightarrow 400 \text{ FIDs addieren}$$

Aufgabe 3: NMR-Experimente

10 Punkte

1. Wofür steht die Abkürzung EXSY? Zu welchem Zweck nimmt man EXSY-Spektren auf?

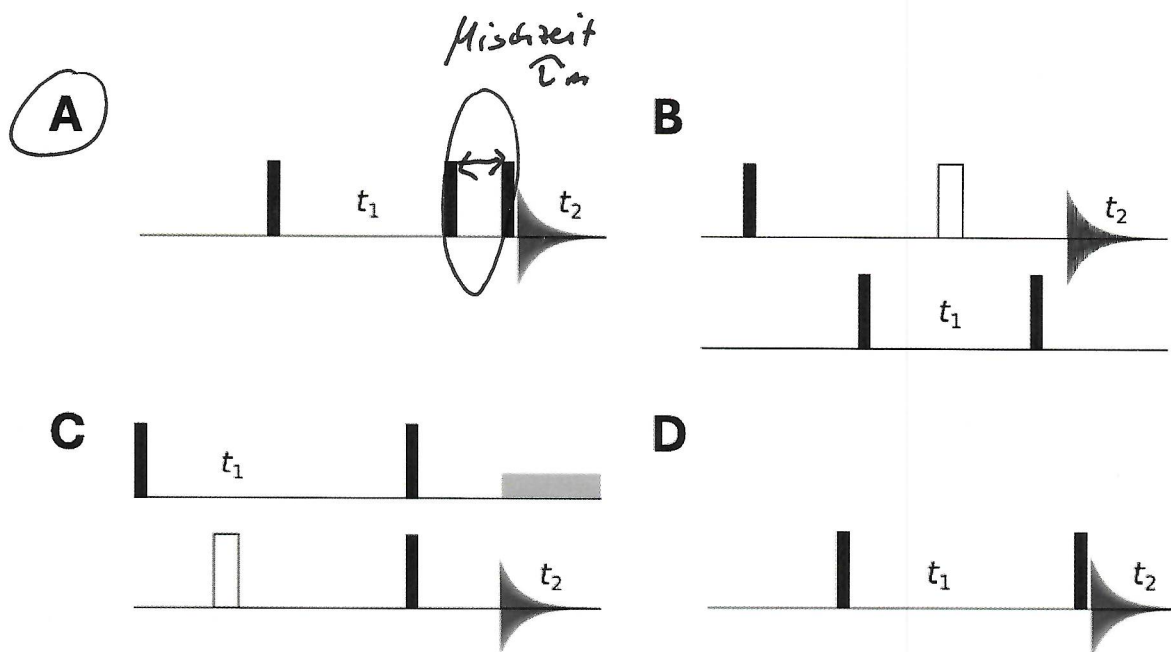
2 Punkte

Exchange Spectroscopy

Nachweis und Quantifizierung von chemischem Austausch, unter der Bedingung, dass sich die chemische Verschiebung des Kernspins ändert

2. Mit welcher der gezeigten Pulssequenzen können Sie ein EXSY-Spektrum aufnehmen? Markieren Sie in der ausgewählten Sequenz die Mischzeit.

2 Punkte



3. Wie lang sind Mischzeiten in EXSY-Spektren für gewöhnlich?

Was begrenzt die sinnvollen Mischzeit jeweils nach oben und nach unten?

3 Punkte

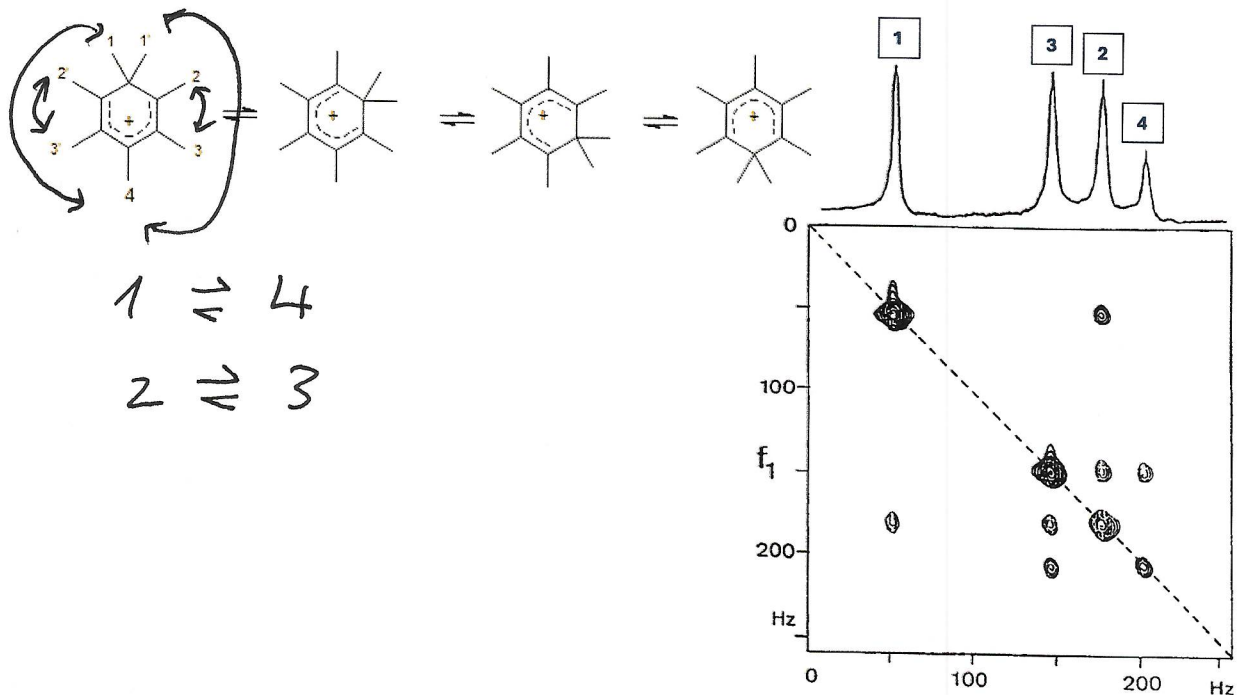
T_m im Bereich ms - s

Grenze nach oben: T_1 -Relaxationszeit, damit Signal bleibt

Grenze nach unten: Austauschrate $\sim \frac{1}{k_{ex}}$

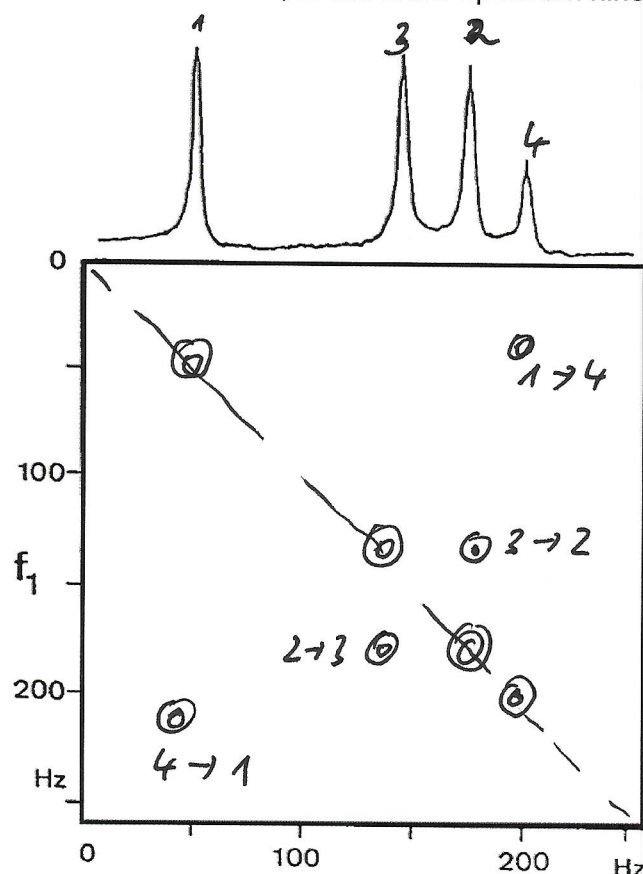
damit genug spins einen Austauschprozess unterlaufen während T_m

4. Die Wanderung der Methylgruppe erfolgt im Heptamethylbenzol-Kation als eine Verschiebung zwischen benachbarten Positionen (1,2-Verschiebung). Das zugehörige EXSY-Spektrum ist Ihnen aus der Vorlesung bekannt.



Es wurde ein Katalysator entdeckt, unter dessen Einfluss die Wanderung der Methylgruppe ausschließlich als para-Verschiebung (1,4-Verschiebung) erfolgt. Skizzieren Sie alle Signale, die Sie in diesem Fall beobachten würden, in das leere Spektrum hinein.

3 Punkte



Volle Punktzahl nur mit Diagonalsignalen!